

ACTIVATED CARBON

Publication number: JP63100009
Publication date: 1988-05-02
Inventor: OTSUKA KIYOTO; AKIYAMA SHOJI; HAMADA
TOSHIHIRO; TANAKA EIJI
Applicant: KURARAY CO
Classification:
- International: B01J20/20; C01B31/02; C01B31/08; C01B31/10;
D01F9/12; D01F9/20; D01F9/21; H01G9/058;
H01M4/58; B01J20/20; C01B31/00; D01F9/12;
D01F9/14; H01G9/058; H01M4/58; (IPC1-7):
B01J20/20; C01B31/02; D01F9/12; D01F9/20
- European: H01M4/58E
Application number: JP19860244719 19861014
Priority number(s): JP19860244719 19861014

Report a data error here

Abstract of JP63100009

PURPOSE: To obtain an activated carbon with high ion adsorbing and desorbing capacity and useful for an electrode of a secondary battery by allowing it to have a specified parameter of graphitical crystal structure at the diffraction peak of face (002) in an X-ray diffraction intensity curve.
CONSTITUTION: A fiber such as PVA is stuck with about 10wt% dehydrating agent of the fiber amt. by impregnating with the aq. soln. of the dehydrating agent consisting of (NH₄)₂SO₄, and (NH₄)₂HPO₄, etc. The fiber is dehydrated and carbonized to lose 45-50wt% of the fiber while controlling the shrinkage rate of the fiber, and then is activated at <=1,000 deg.C. The X-ray diffraction intensity curve of the obtained activated carbon fiber with >=500m<2>/g specific surface area is measured and then the sheet-like activated carbon with the parameter Ip/Io of graphitic crystal structure at the diffraction peak of the face (002) of >=0.3 is obtained. [wherein Ip is the largest intensity in the range over the tangent line drawn at the skirts of the diffraction peak of the face (002) and Io is the residual X-ray intensity obtained by reducing the air dispersion intensity from the actually measured diffraction intensity with 2theta diffraction angle indicating Ip.].

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

引用文献: 3

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-100009

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月2日

C 01 B 31/02
B 01 J 20/20
D 01 F 9/12
9/20

1 0 1

A-6750-4G
6939-4G
B-6791-4L
A-6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 活性炭

⑯ 特 願 昭61-244719

⑰ 出 願 昭61(1986)10月14日

⑱ 発 明 者	大 塚	清 人	岡山県倉敷市酒津青山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	秋 山	昭 次	岡山県倉敷市酒津青山2045番地の1	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	浜 田	敏 裕	大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	田 中	栄 治	岡山県岡山市西大寺上1-3-2-5	
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ		岡山県倉敷市酒津1621番地	
⑲ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅			

明 細 書

1. 発明の名称

活性炭

2. 特許請求の範囲

(1) X線回折強度曲線の(002)面の回折ピークにおける黒鉛的結晶性構造パラメーター d_p/I_0 が0.3以下である活性炭。

ここで d_p とは(002)面の回折ピークの両裾に接線を引き、その接線から上の部分の強度の最大値であり、 I_0 とは d_p を示す回折角 2θ における実測回折強度から空気の散乱強度を差し引いた残りのX線強度である。

(2) 活性炭の形態が繊維状である特許請求の範囲第1項記載の活性炭。

(3) ポリビニルアルコール系樹脂を出発原料とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の活性炭。

(4) ポリビニルアルコール繊維を出発原料とする特許請求の範囲第1項記載の活性炭。

(5) d_p/I_0 が0.2以下である特許請求の範囲第

1項、第2項、第3項又は第4項記載の活性炭。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は非晶構造よりなる炭素材料において、電解液中における炭素材料に対するイオンの安定的な吸着量を大幅に増加させた炭素材料を得ることを目的とする。

〔従来の技術〕

炭素は多くのイオンを取り込むことから最近活発に研究が行われている。特に形態が繊維状である炭素繊維は電極としての取り扱いが容易であることから特に活発に研究が行われている。炭素特に炭素繊維に対するイオンの吸着量を増加させるために大きく二つの方向から検討が行われている。一つの方法は炭素繊維の黒鉛化度を高めることによつて層状化合物である黒鉛の層間に電気化学的に種々のイオンを蓄えようとする方法である(特開60-36315)。

さらにもう一方の方法としては炭素繊維の比表面積を極めて大きくすることによつて(1000 m^2/g

以上)、界面現象である電気二重層の形成に基づき蓄電容量を増加させようとする手法である。比表面積の大きな活性炭素繊維を用いることにより、蓄電容量が増大した電気二重層キャパシタ(特開58-206116、特開55-99714)あるいは二次電池(特開59-146165、特開60-25152)、更には電気化学的表示装置用対向極(特開昭59-143130)等様々なものが提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

炭素材料のイオンの吸脱着能力を大幅に増加させることはこのように工業的に非常に重要な課題であつた。しかし炭素材料に対し安定的に吸脱着可能なイオンの量は炭素材料を構成する炭素原子あたり高々1~4モル多にすぎなかつた。この場合の安定的に吸脱着可能とはイオンが吸着(インターカレーション反応も含む)することによつて炭素原料のイオンの吸脱着機構が破壊されることなく電荷効率において少なくとも80%以上の領域でイオンの吸脱着が可能なる事を言う。粉末とかフィルム状の炭素材料と繊維状の炭素材料を比較

した場合電解液との接触面積が大きいために繊維状の形態が電極としては特に優れている。繊維状の形態にした場合には直径約10 μ m程度のものであることができる。

炭素材料の中でも最も結晶構造が発達したものが黒鉛である。

電解液中において電気化学的な手法で黒鉛にイオンを吸脱着(この場合はインターカレーション反応)させた場合には安定的に吸脱着可能なイオンの量は黒鉛の炭素原子あたり高々1モル多であつて、イオンの吸着量を1モル以上に上げた場合には黒鉛のイオン吸脱着機構が破壊されるために、黒鉛の安定的なイオン吸着量は炭素原子あたり高々1モル多であつた(デンキカガク、46、48(1978)438~441)。

比表面積の大きな炭素特に炭素繊維(100 m^2/g 以上、以下活性炭素繊維と言う)の安定的なイオンの吸着量は、例えば活性炭素繊維を二次電池の正極側に用いた場合には、活性炭素繊維の炭素原子あたり高々2~4モル多であつた(シンセチ

ックメタル(Synthetic Metals)、10(1985)229~234、第26回電池討論会(1985)講演要旨集57(1A-15)〕。

活性炭素繊維の充放電機構は電気二重層に基づくとしてされているが高電位域で充電される部分についてはインターカレーション反応に基づくものであることが指摘されている。

而して本発明の目的は高いレベルで安定的にイオンを吸脱着可能な炭素材料を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上述の目的に鑑みて種々検討を行つたところ非晶構造よりなる炭素材料はイオンの安定的な吸脱着能力が極めて高いことを見出し、上述の問題点を解決できることを認めた。

炭素繊維も含め炭素材料の微視的構造の研究にはX線回折法が主な実験手段であつて黒鉛やカーボンブラックだけではなく非晶質炭素(無定形炭素)についても詳細に検討が行われている(炭素材料(材料科学シリーズ3、共立出版)、第4章)。

黒鉛結晶の(002)面に相当する炭素材料のX線回折ピークの高さは芳香族縮合環に起因する結晶化度を示し、半価幅は結晶子の大きさおよび均一性を示している。(片山、日本化学会誌、1975、(9)、1551~1554頁)。

実際のX線回折強度曲線(CuK α)から(002)面の回折を用いた炭素の構造解析法について述べる。

第1図はポリアクリロニトリル系活性炭素繊維(比表面積約1000 m^2/g)のX線回折強度曲線である。(002)面のX線回折ピークの両すそのに接線Iを引き実測曲線と接線との差をベースライン上に書き直し曲線Iを得た。曲線Iの最大値 I_p および I_0 を示す回折角 2θ さらにその回折角 2θ における実測曲線の強度から空気の散乱強度を差し引き強度 I_0 を求めた。空気の散乱強度は試料のない状態で同一条件で走査して得られたものである。ここで I_p は黒鉛的な結晶性構造に起因するX線回折ピーク強度であり、($I_0 - I_p$)は非晶性構造に起因するX線散乱強度である。

一般に回折ピーク強度は結晶子の結晶サイズ、結晶化度の大きい程大きくなり結晶の発達程度を示す。結晶サイズはピークのシャープさにより定量〔X-ray Diff. Procedures, P537(1954)〕され多くの活性炭あるいは活性炭素繊維の場合、(002)面の垂直方向の微結晶子のサイズは10~16Åであつた。結晶化度は一般に全結晶散乱強度の全散乱強度に対する割合であつて、X線照射体積中の結晶の体積分率を意味する〔繊維学会誌、31巻(1975)、203~214頁〕。しかし炭素材料の場合、結晶部分と非晶部分とは構造的に明確にわかれているものではなく〔J. Appl. Phy. 13(1942)P364~P371、炭素化工業の基礎(オーム社)第1章、炭素材料(共立出版)第4章〕、通常の結晶性高分子の場合のように単純に結晶部分と非晶部分から成る二相構造として内部構造をとらえるわけにはいかない。活性炭あるいは活性炭素繊維の場合、非晶の海の中に極めて完全度の低い微結晶子が分散し〔活性炭工業(共立出版)第2章〕、それらの集合組織の黒鉛

格よりなるものでありさらに実質的に赤外吸収スペクトルによりCHの吸収が観察されない。本発明の活性炭は炭素に対する水素の比が通常5モル%以下、好ましくは3モル%以下、特に好ましくは2モル%以下のものである。

I_p/I_o のパラメーターと同時に(002)面のX線($CuK\alpha$)の回折角 2θ も炭素の構造を示す重要なパラメーターである。本発明による炭素材料は I_p/I_o が0.3以下であると同時に 2θ が 24° 以下である。回折角 2θ が 24° 以下ということはブラッグの式 $2d\sin\theta=\lambda$ から算出される(002)面の面間隔 d が3.708Å以上であることを意味する。完全黒鉛結晶が $d=3.3543$ Åであることを考慮すれば〔化学増刊87(1981)P127~136〕、本発明の炭素材料は黒鉛構造より大きくかけはなれていると言える。しかし 2θ は I_p/I_o が零に近づくにしたがい測定しにくくなり I_p/I_o がほとんど零の場合には実際上測定不可能である。

第2図に本発明の代表的活性炭素繊維の(002)面におけるX線回折強度曲線を示すがその I_p/I_o

的結晶性領域からの干渉性散乱が I_p であり、非晶性領域からの非干渉性散乱が (I_o-I_p) である。

本発明で用いられるパラメーターである I_p/I_o は黒鉛的結晶性構造の発達度合を示すものである。しかし活性炭の場合の結晶性構造の発達度合と通常の高分子材料の場合のいわゆる結晶化度とは大きく相違するのは前述したとおりであるが、活性炭の場合結晶部分と非晶部分とは構造的に明確にわかれているわけではない。十分に発達した完全に近い黒鉛結晶では I_p/I_o は0.96以上である。また活性炭素繊維も含めて二次電池材料として使用されている従来公知の活性炭ではいずれのものも I_p/I_o が0.35より大であるが、本発明の二次電池用活性炭特に活性炭素繊維は I_p/I_o が0.3以下であつて黒鉛的結晶性構造が極めて未発達であると解釈される。このような活性炭特に活性炭素繊維を我々は主として非晶性構造よりなる活性炭あるいは活性炭素繊維と称し、 I_p/I_o を黒鉛的結晶性構造パラメーターと呼ぶ。また本発明の活性炭特に活性炭素繊維は基本的にはフェニル基骨

は0.07であつて結晶的な構造に起因する回折ピークはほとんど存在しておらず、その構造は著しく非晶性であることがわかる。

本発明者らは電極用に適した炭素材料について鋭意検討したところ、非晶性の炭素材料が電極性能の点で優れていることを見出した。すなわち黒鉛的結晶パラメーター(I_p/I_o)が小さくなるにしたがつて電極性能が大幅に向上することを見出した。

I_p/I_o が0.8以下の場合には活性炭素繊維の非晶性構造が増すにつれて比表面積が増加する。ポリアクリロニトリルを出発原料とした活性炭素繊維は比表面積が約1000 m^2/g において I_p/I_o が0.66であつた。またレーヨンを出発原料とした活性炭素繊維は比表面積が約1500 m^2/g の場合に I_p/I_o が0.54であつた。フェノールを原料とした活性炭素繊維では比表面積を2300 m^2/g まで上げた場合でも I_p/I_o は0.37であつた。また粉末状の炭素材料の I_p/I_o としては、石油コークスでは0.7であり、カーボンブラックで0.6であ

り、木炭では0.5であつた。

本発明に用いられる活性炭の原料としては天然高分子、ピッチ、有機合成高分子が挙げられる。該有機合成高分子にはポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリルの様な合成高分子の他にセルロース等の様な半合成高分子を包含する。これらの中で I_p/I_o を0.3以下とするためには、ポリビニルアルコールを用いるのが好ましい。ポリビニルアルコールとしては、その製造方法は限定されない。また少量の変性剤により処理されたものであつてもよい。

本発明において用いられる活性炭の原料としてはその原料は合成有機高分子またはピッチよりなるものが挙げられる。該合成有機高分子にはポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル等のような純合成高分子の他繊維素誘導体、等のような半合成高分子を包含する。 I_p/I_o が0.3以下特に好ましくは0.2以下にするためにはポリビニルアルコール系繊維を用いるのが特に好ましい。該ポリビニルアルコール^系繊維として

繊維の収率は低下するものの目的とする I_p/I_o の小さい活性炭系繊維を得ることができる。

本発明において用いられる“活性”とはその比表面積が大きいことを意味する。一般にBET法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。該比表面積は大きい程電解質との接触面積が大きくなるため、電極性能は向上する。好ましい比表面積は、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

該活性炭系繊維はそのまま、あるいは公知の任意の処理、例えばアルミニウム、チタンなどのラミネート膜による集電体を付与して電池等の電極として用いられる。活性炭系繊維の形状がフェルト状、布状、紙状等いずれの形状であつてもよいことは従来と同じであり、シート状であることが最もよい。

以上、本発明を活性炭系繊維について説明したが、本発明の活性炭は粉末状、シート状、フィルム状等任意の形状であつてもよい。

は、その製造方法は限定されない。また、これらの繊維は、その物理的性質を向上する目的等で少量の変性剤により変性してあつてもよい。また耐水性の向上等の目的で架橋されたものであつてもよい。

以下、ポリビニルアルコール系繊維を例にとり、上記の I_p/I_o を満足する活性炭系繊維の製造法の一例について述べるが、本発明は、その製造方法に限定されない。

一般に活性炭系繊維の製造は、脱水処理工程、炭化反応工程、賦活工程、水洗、乾燥工程よりなる。 I_p/I_o を小さくするためには、脱水剤の付着方法の選定、脱水条件の選定並びに賦活条件の選定は重要である。

脱水剤として硫酸アンモニウム及びリン酸アンモニウムの等重量を約10%の濃度で含浸方法により付着し、繊維の収縮率を制御しながら繊維の重量減を45~50%程度になるように脱水炭化させ、更に賦活条件として比較的低温で、例えば 1000°C より低い温度で賦活を行えばよい。この際賦活時間をより長く取ることにより、活性炭系

〔発明の効果〕

本発明は主として非晶構造よりなる活性炭を二次電池の電極として用いるとその素子は、小型・軽量・薄型化が容易となり、エネルギー密度が高いために電力貯蔵用の目的を中心として工業的に非常に重要である。さらに溶剤回収用、燃料電池用電極にも用いられる。例えば発明の炭素材料の1つであるポリビニルアルコール^系繊維の活性炭系繊維を用いて、負極がリチウム金属、正極が炭素材料、電解質が有機非水溶媒であるリチウム二次電池を作り、その性能を調べたところ、その二次電池のサイクル安定性および電荷効率は、イオンの吸脱着率が炭素原子あたり1モル%の場合は97~100%という極めて高い効率において少なくとも200回以上のサイクル充放電が可能である。さらにイオンの吸脱着率を6モル%まで上げた場合でも95~99%の効率において少なくとも200回以上のサイクル充放電が可能である。さらにイオンの吸脱着率を12モル%まで上げた場合でも電荷効率90~80%において少なくとも

も100回以上のサイクル充放電が可能である。このように本発明の活性炭を用いた二次電池の大きな特徴は高いイオンの吸脱着率における高い電荷効率とサイクル安定性が良好なことである。さらにこの二次電池は出力密度が $10 \sim 20 \text{ kW/Kg}$ と鉛二次電池(1.2 kW/Kg)の約10~20倍と極めて大きいことも大きな特徴である。

〔実施例〕

以下実施例により本発明をより具体的に説明する。

実施例1

〔ポリビニルアルコール系繊維を出発原料とした、主として非晶性構造よりなる活性炭素繊維の合成〕

出発原料として平均重合度1700のPVA(ポリビニルアルコール)水溶液より湿式紡糸法により紡糸したPVA繊維(デニール1800d、フィラメント数1000f、強度 $1.0.5 \text{ g/d}$ 、伸度7%)から得た織布を用いた。次に脱水・炭化剤として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の各50gを1000

0.15mm、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、フルスケール800cpsにおいて透過法で測定した。このようにして求めたグラフを第2図に示した。2θが 25° 付近に存在する筈の(002)面に基づくピークがほとんど消失しており、主として非晶性構造よりなる炭素繊維が生成していることがわかった($I_p/I_0 = 0.07$)。固体高分解能NMRにより内部のさらに微細な構造の検討を行つた。(株)日本電子製GX-270を使用しMAS GATE法により測定した。データーポイントは8K、サンプリングポイント1.5K、スキャン数10000回、の条件で測定を行つたこの結果を第3図に示した。140PPM付近にピークを有する曲線が得られた事からフェニル基骨格を中心とする構造である事が確認された。元素分析より求めた炭素原子に対する水素原子の存在比は2モル%以下であつた、表面反射赤外の結果を第4図に示したがC-Hの吸収はまったく観察されずほぼ完全に炭素化している事が確認された。また試活条件を変化させることにより I_p/I_0 が0.42~0.07まで数種の試料を合

成の水に溶解し、この水溶液を 60° に加温しその中に織布を5分間浸漬し、その後マングルで絞液し、 105° で3分間乾燥させた。脱水剤の付着率は重量法で10%であつた。この脱水剤の付着した織布を 210° で30分間加熱する際に織布の1cm幅当り50gの低張力をかけることにより繊維の収縮率を制御し40%とした。さらに炭化条件である $330^\circ \times 10$ 分間とその後 $400^\circ \times 20$ 分間の2段階で加熱する際にも織布の1cm幅当り30gの低張力をかけて繊維の収縮率を出発PVA繊維から見て60%とした。なおその時の重量減少率は55%であつた。以上の様に脱水・炭化を行つた黒色の炭素質繊維よりなる織布を燃焼ガス中で 950° 1時間30分試活を行うことにより活性炭素繊維シートを得た。 N_2 ガスによるBET法の比表面積は $2300 \text{ m}^2/\text{g}$ であつた。

この活性炭素繊維のX線回折強度曲線を理学電機(株)製回転対陰極型X線回折装置Type RAD-rAを用いて測定した。測定条件は40kV 100mA, $\text{CuK}\alpha$ 線($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)、スリット幅 $1/2^\circ$ 、

成した(表1)。 I_p/I_0 を小さくするためには、試活時間を長くすることが必要であつた。

比較例1

〔PVA繊維を原料とした活性炭素繊維の合成(急速試活法によるもの)〕

実施例1で用いたものと同じの原料を用い、さらに同様な条件で脱水・炭化を行い黒色の炭素質繊維よりなる織布を得た。これを燃焼ガス中で 1100° 、30分試活を行つたところ N_2 を用いたBET法による比表面積が $2350 \text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭素繊維が得られた。該活性炭素繊維の I_p/I_0 は0.38であり2θは 24.5° であつた。試活ガス、試活温度および時間を変化させて数種の試料を得た。試活条件および得られた試料の I_p/I_0 および2θを表1に示した。

以下余白

表1 試活条件および Ip/Io 、 2θ 、比表面積

合成番号	試活温度 ($^{\circ}\text{C}$)	試活ガス	試活時間 (hour)	Ip/Io	2θ (deg)	比表面積 (m^2/g)	収率 (%)
1	950	燃焼ガス	1.5	0.07	23.0	2300	15
2	950	H_2O	1.33	0.08	23.3	2200	17
3	950	CO_2	1.5	0.15	22.1	2200	16.7
4	1000	燃焼ガス	0.67	0.30	24.5	2050	20
5	900	H_2O	0.33	0.42	24.5	1450	35
6	1100	燃焼ガス	0.5	0.38	24.5	2350	28
7	1150	H_2O	0.5	0.40	24.8	2430	17

分間加熱し、つづいて 270°C から 850°C まで90分間を要して昇温した。さらに水蒸気を40%含む N_2 ガス中で 1000°C で60分間試活した。これより比表面積が $1650\text{m}^2/\text{g}$ で Ip/Io が0.54のものが得られた。収率を15%になるまで試活を進めた場合においても得られた活性炭繊維の Ip/Io は0.54以下には下がらなかった。この結果通常の手法を用いた場合にはレーヨン系繊維では Ip/Io が0.5以下のものは得られにくいことが確認された。

アクリル繊維の紡績糸からの織物にリン酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\}$ を10%付着させ 270°C の空气中で2時間、自由収縮を与えながら十分に酸化させた後に 1000°C で1時間試活することにより比表面積 $1080\text{m}^2/\text{g}$ で Ip/Io が0.66の活性炭繊維が得られた。更に試活収率を15%になるまで試活を進めても Ip/Io が0.5以下のものは極めて得られにくかつた。また上記の試料の試活条件と得られたものの構造との関係を表2に示した。

比較例2

〔フェノール系繊維、アクリル系繊維、レーヨン系繊維を原料とした活性炭繊維の合成〕

繊維化したフェノール樹脂からなる織物を作りこれを炭素質とした後にスチーム中 1000°C の条件で1時間試活を行い比表面積が $2300\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭繊維を得た。該活性炭繊維の Ip/Io は0.37、 2θ は 23.7° であつた。またフェノール系樹脂を原料としたものでは市販品として(株)クラレケミカル製CH-25があるが、これの比表面積も $2300\text{m}^2/\text{g}$ であつて Ip/Io は0.37であつた。またさらに微細な構造を検討するために固体高分解能NMRおよび表面反射赤外の測定も行つた(第5図および第6図)。この比較例のフェノール系活性炭繊維は Ip/Io が大きい以外はポリビニルアルコール系のもとの構造的な違いはなかつた。

レーヨン繊維よりなる紡績糸からの織物を作りこの織物をリン酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\}$ 水溶液に浸し、しばらく乾燥させリン酸アンモニウムを10%含浸させた後 270°C の N_2 ガス中で30

表2 試活条件および Ip/Io 、 2θ 、比表面積

合成番号	原料繊維	試活温度 ($^{\circ}\text{C}$)	試活ガス	試活時間 (hour)	Ip/Io	2θ (deg)	比表面積 (m^2/g)	収率 (%)
8	フェノール	1000	H_2O	1	0.37	23.7	2300	14
9	レーヨン	1000	H_2O	1	0.54	25.2	1650	15
10	アクリル	1000	燃焼ガス	1	0.66	25.7	1080	15

実施例2

〔フェノール系繊維を出発原料とした主として非晶性構造よりなる活性炭繊維の合成〕

繊維化したフェノール樹脂からなる織物を作りこれを炭素質とした後にスチーム中 1000°C の条件で1時間試活を行つた。得られた活性炭繊維の比表面積は $2300\text{m}^2/\text{g}$ であつて Ip/Io が0.37の活性炭繊維を得た。この時の収率は14%であつた。さらにこれをスチーム 900°C の条件で1時間50分試活を行つた。得られた活性炭繊維の Ip/Io は0.20であつた。この時の収率は3%

であつた。

実施例3

〔主として非晶性構造よりなる活性炭粉末の作製〕

実施例1(合成番号1)で得られた主として非晶性構造よりなる活性炭炭繊維をボールミルで24時間粉碎し主として非晶性構造よりなる粉末状活性炭を得た。粒度分布は350メッシュ下が99.6%であつた。

使用例1

〔正極に主として非晶性構造よりなる活性炭炭繊維を用い、負極に金属リチウムを用いた二次電池〕

実施例1で得られたポリビニルアルコール系活性炭炭繊維シート($I_p/I_o=0.07$ 、 $2300\text{ m}^2/\text{g}$)を正極に用い、負極側に金属リチウムを用いた二次電池をアルゴン雰囲気下で作製した。活性炭炭繊維と金属リチウムは厚さ0.5mmのガラス繊維フィルムを介して両極に設置された。電解液にはプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを1モル

実施例1及び比較例1で得られた他の試料についても同様な条件で測定を行い、電荷効率と繰り返し回数について同様に第8図に示した(図中の番号は合成番号に対応する)。なお、合成番号7の活性炭炭繊維よりなる電池は安定な充放電が全く行えなくなつていた。

I_p/I_o と電極性能とは明らかな相関関係があつた。 I_p/I_o が0.3以下のものはかなり優れた性能を有していた。また特に I_p/I_o が0.2以下のものは繰り返し充放電に対する劣化は極めて少なかつた。 I_p/I_o が0.4以上になるとこのイオンの吸脱着レベルではほとんど充放電は行えなかつた。

使用例2

比較例2で得られた各種活性炭炭繊維および黒鉛(実験番号11)(I_p/I_o 、0.98)を用いて、使用例1と同様な条件(吸脱着レベル6モル%)で充放電に対するサイクル安定性を評価した。この結果を第9図に示した。フェノール系活性炭炭繊維は比較的良好な性能を示したがそれでも高々30回程度のサイクル安定性しか有していなかつ

た。他のものはほとんど充放電が行えず性能的にまったく問題にならなかつた。

この二次電池の定電流充放電特性を測定した。二次電池セル組み立て直後の V_{oc} (開放端電圧)は3.0Vであつた。電流密度を活性炭炭繊維に対し 0.0677 A/g として2時間充電を行つた後(活性炭炭繊維がすべて炭素原子からなると仮定すると、2時間充電あるいは放電を行うことにより炭素原子に対し6モル%に相当するイオンの吸脱着が発生する)、セル電圧2Vまで放電を行つた。

繰り返し充放電3回目から充放電曲線が安定した。第7図に3回目の充放電曲線を示した。また電荷効率(セル電圧が2Vまでの範囲で取り出せる電荷の割合: $(\text{放電時に於いてセル電圧が2Vまで低下する時間})+(\text{充電時間})$)と繰り返し回数の関係を第8図に示した。また充放電の繰り返しは200回程度まで行い、それ以上充放電可能なことも確認した。

た。他のものはほとんど充放電が行えず性能的にまったく問題にならなかつた。

以上の結果より I_p/I_o が0.4以下の領域からイオンの吸脱着レベルが6モル%での電極性能は徐々に向上し、0.3以下の領域では顕著な向上を示した。特に0.2以下では極めて優れた性能を有することがわかつた。

使用例3

実施例1で得られた主として非晶性構造よりなる活性炭炭繊維を用い(合成番号1)、イオンの吸脱着レベルを12モル%まで上げて(電流密度は活性炭炭繊維に対し 0.0677 A/g として4時間充電、セル電圧2Vで放電終了)サイクル安定性を評価した。その結果を第10図に示した。このように極めて高いイオンの吸脱着レベルにおいても主として非晶性構造よりなる活性炭炭繊維は極めて安定した性能を有していた。

使用例4

〔イオンの吸脱着レベルが1モル%の場合のサイクル充放電試験〕

実施例1で得られたポリビニルアルコール系活性炭繊維を用い、使用例1と同様にして二次電池セルを作製し、電流密度 0.0113 A/g として2時間充電を行つた後(炭素原子あたり1モル%に相当するイオンの吸脱着が発生する)セル電圧 2.8 V まで放電を行つた。充放電曲線を第11図に示し電荷効率と繰り返し回数の関係を第10図に示した。1モル%のレベルであれば200回の充放電に対し電荷効率 $100 \sim 97\%$ の範囲で極めて安定的なサイクル充放電が可能であつた。

使用例5

電解液として LiBF_4 (ホフツ化リチウム) のプロピレンカーボネート 1 mol/L 溶液を用いた以外は使用例1と同様にして二次電池セルを作製した。さらに使用例1と同様な条件でサイクル充放電を行つた。繰り返し充放電3回目から充放電曲線が安定する。第12図に3回目の充放電曲線を示し、第13図にサイクル安定性を示した(図中の番号は合成番号に対応する。以下同様)。

使用例6

実施例1で得られた主として非晶性構造よりなる活性炭繊維(合成実験番号1)を正極に用い、厚さ 0.5 mm のガラス繊維セパレータでリチウム電極と対向させ、 1 mol/L の LiClO_4/PC 電解液中での最大出力密度の測定を行つた。内部抵抗は $20 \sim 30 \Omega$ であつてそれに等しい外部抵抗を取り付け、 $P_m = V_m \cdot I_m$ (V_m ; 放電電圧、 I_m ; 放電電流、 P_m ; 最大出力密度) の関係より最大出力密度を測定した(ジャーナルオブケミカルソサエティー、ファラダートランスアクションズ1(J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1), 78(1982), 3417 ~ 3429)。その結果を表3に示した。

表3 主として非晶性構造より活性炭素/

Li二次電池の最大出力密度

炭素繊維重量 (mg)	活物質重量 (mg)	V_{oc} (V)	R_i (Ω)	R_L (Ω)	V_m (V)	I_m (mA)	P_m (kW/Kg)
5.6	8.4	3.0	28	26	1.5	5.4	9.5
5.6	8.4	3.5	28	27	1.9	6.7	15
5.6	8.4	4.0	31	30	2.3	7.5	20

注) V_{oc} ; 開放端電圧、 R_i ; 内部抵抗

比較例3で得られたフェノール系活性炭繊維を用い、電解液として LiBF_4 のプロピレンカーボネート 1 mol/L 溶液を用いた以外は使用例1と同様にして二次電池セルを作製し測定を行つた。サイクル安定性を第13図に示した。

電解質として LiBF_4 を用いた場合にはフェノール系活性炭繊維を電極として用いたリチウム二次電池は電荷効率が極めて低かつたのに対し、主として非晶性構造よりなる活性炭繊維を用いた場合には安定的なサイクル充放電が可能であつた。

使用例7

負極として金属アルミニウムを用いた以外は使用例1と同様にして二次電池セルを作製し、使用例1と同様な条件で測定を行つた。二次電池セルを組み立て後1時間充電を行つた後にサイクル充放電を行つた。第14図に3回目の充放電曲線を示し、第15図にサイクル安定性を示した。

使用例8

[主として非晶性構造よりなる活性炭繊維/ Li二次電池の最大出力密度]

本発明の主として、非晶性構造よりなる活性炭繊維/ Li二次電池の最大出力密度は電池の開放端電圧にも依存するが約 $10 \sim 20 \text{ kW/kg}$ であつた。鉛二次電池の最大出力密度が 1.2 kW/kg であることを考慮すれば本発明の二次電池は極めて高い出力密度を有していた。

使用例9

[フェノール系活性炭繊維を出発原料とした主として非晶性構造よりなる活性炭繊維を正極に用い負極に金属リチウムを用いた二次電池]

実施例2で得られた主として非晶性構造よりなる活性炭繊維を用い使用例1と同様にして二次電池セルを作製し使用例1と同様な条件でサイクル充放電の試験を行つた(イオンの吸脱着レベル6モル%)ところ電荷効率 80% 以上で100回以上の安定的な充放電が行えた。

使用例10

[主として非晶性構造よりなる活性炭粉末を正極に用い負極に金属リチウムを用いた二次電池]

実施例3で得られた主として非晶性構造よりな

る活性炭粉末に8 wt%のフロン結着剤を加え170℃の温度で圧縮しペレット状に成形した。(直径1 cm)。これを正極に用い負極に金属リチウムを用いた二次電池を使用例1と同様な方法で作製した。さらに使用例1と同様な条件でサイクル充放電を行つたところ電荷効率80%以上で100回以上の安定的な充放電が行えた。

使用例1 1

〔主として非晶性構造よりなる活性炭素繊維を用いた電気二重層キャパシタ〕

実施例1で得られたポリビニルアルコール系活性炭素繊維シート ($I_p/I_o = 0.07$ 、 $2300 \text{ m}^2/\text{g}$) を正負両極に用いることにより電気二重層キャパシタを作製した。活性炭素繊維シートは厚さ0.5 mmのガラス繊維フィルタを介して両極に設置された。電解液にはプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを1モル/Lの濃度で溶解させたものを用いた。集電用の電極として正負極とも白金メッシュを用いた。用いた活性炭素繊維シートの大さは1 cm × 1 cmであつて重量は約6 mgであつた。

線強度曲線図、第2図～第4図はそれぞれ本発明の活性炭素繊維のX線回折強度曲線図、固体高分解能NMRスペクトル図及び表面反射赤外スペクトル図である。また第5図及び第6図はそれぞれ、従来のフェノール系活性炭素繊維の固体高分解能NMRスペクトル図及び表面反射赤外スペクトル図である。

更に第7図～第15図は各種炭素材料のイオン吸脱着能及びその安定性を示すための図であり、第7図、第11図、第12図及び第14図は充放電曲線図であり、第8図、第9図、第10図、第13図及び第15図はサイクル安定性を示す図である。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁護士 本多 隆

またキャパシタの組み立てはアルゴン雰囲気下であつた。

このキャパシタの容量を測定した。電圧2 Vにおいて定電圧充電を1時間行つた後に定電流放電を行いグラフの傾きより容量(C)を求めた($Q = CV$ の関係より算定した)。セル電圧はほぼ直線的に減少した。合成番号1～3までの試料について容量を求めた。それについて表4に示した。

表4 I_p/I_o と容量との関係

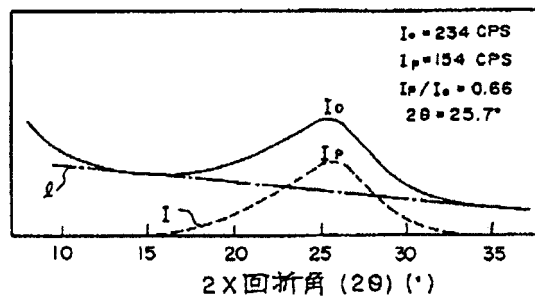
合成番号	I_p/I_o	2 θ (deg)	比表面積 (m^2/g)	容量 (F/g)
1	0.07	23.0	2300	59
2	0.08	23.3	2200	58
3	0.15	22.1	2200	51

本発明の活性炭素繊維を用いることにより容量の大きなキャパシタを作製することができた。またサイクル安定性は上記いずれの試料を用いたキャパシタとも200回以上充放電が可能であつた。

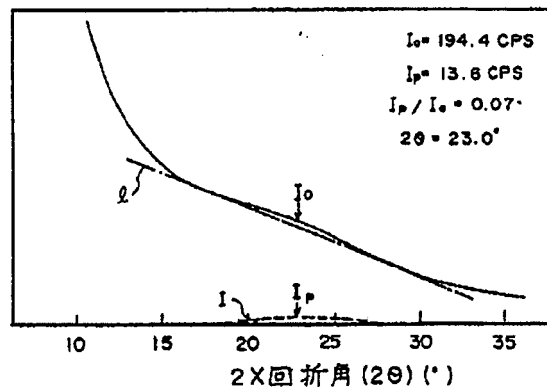
4. 図面の簡単な説明

第1図は従来のアクリル系活性炭素繊維のX

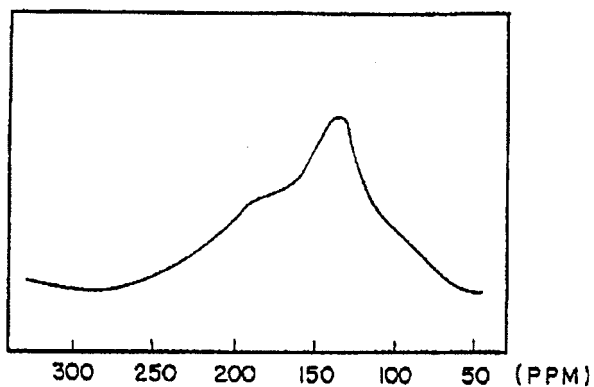
第1図



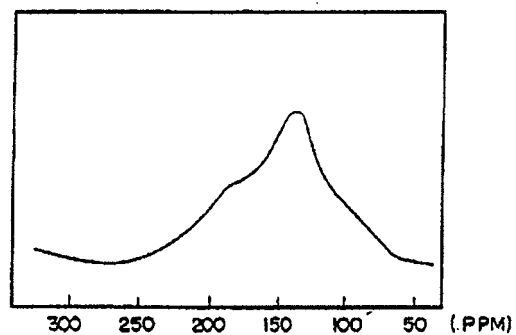
第2図



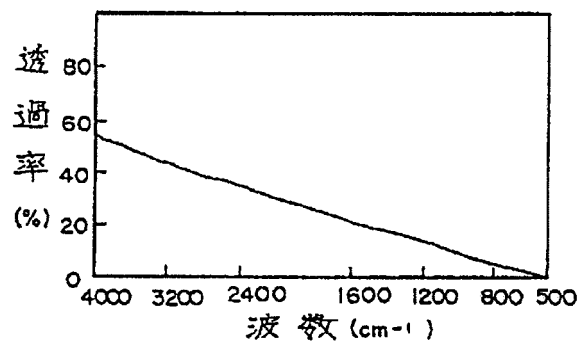
第 3 図



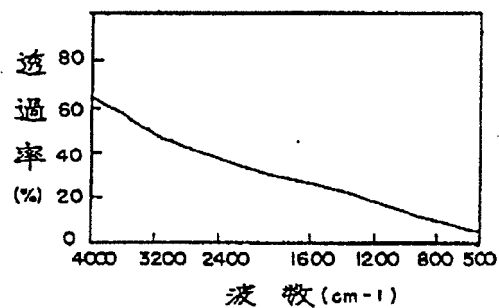
第 5 図



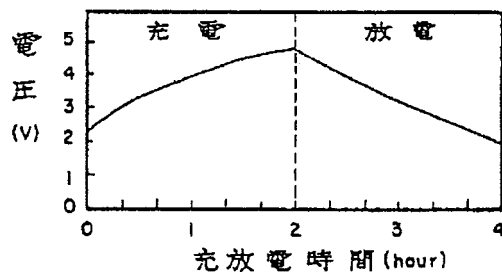
第 4 図



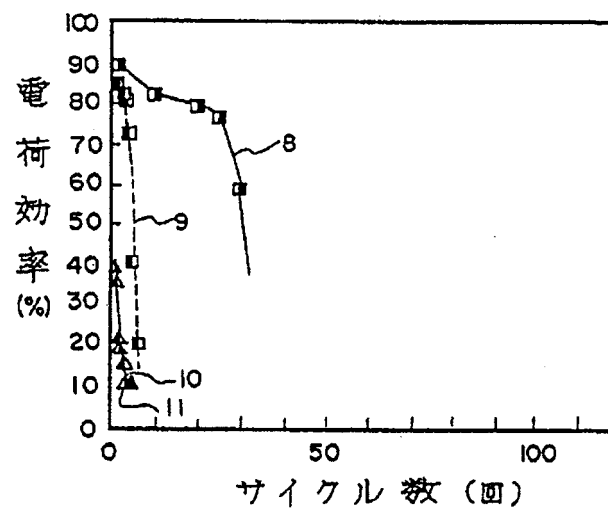
第 6 図



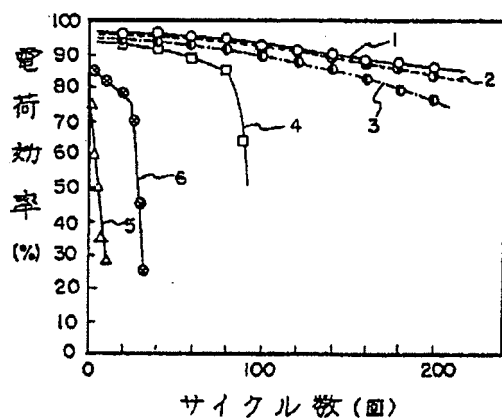
第 7 図



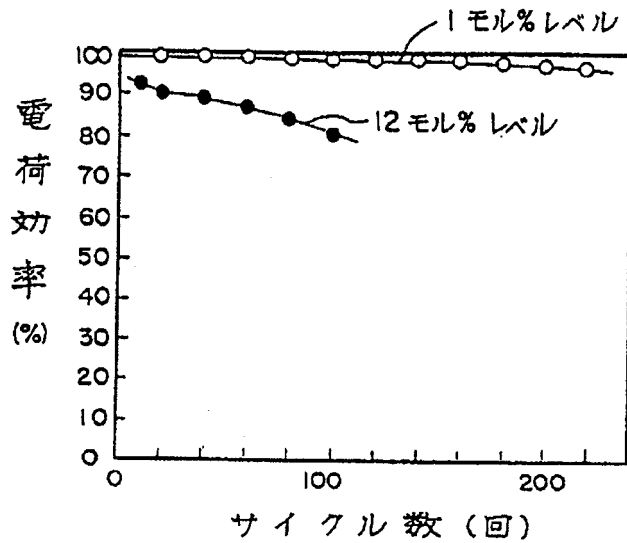
第 9 図



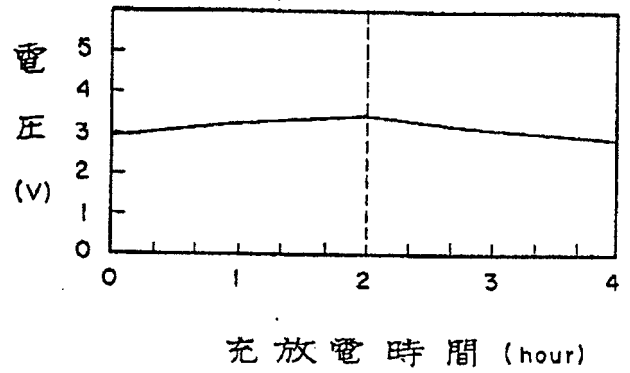
第 8 図



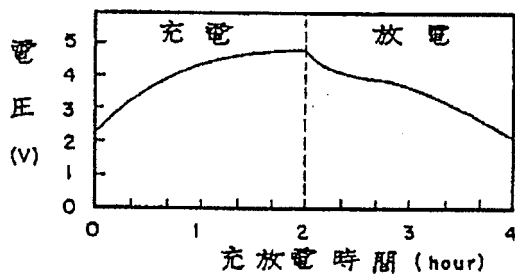
第 10 図



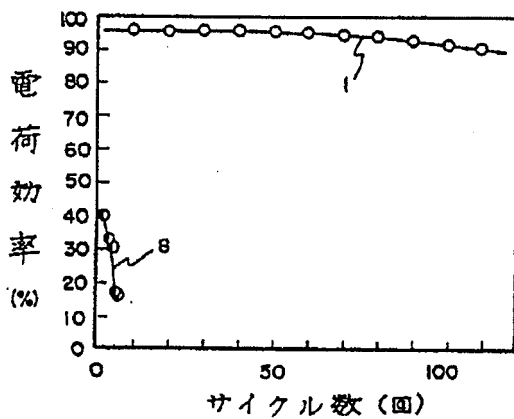
第 11 図



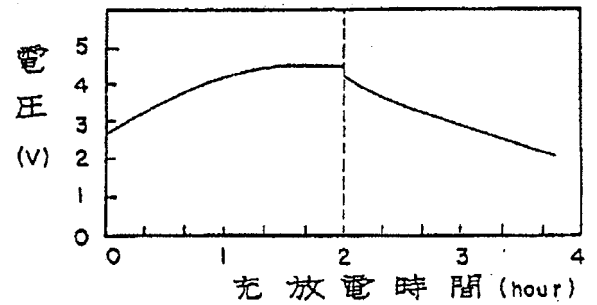
第 12 図



第 13 図



第 14 図



第 15 図

